

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-087792

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01L 41/09  
G01L 1/16  
H01L 37/02  
H01L 41/187  
H01L 41/24

(21)Application number : 09-240663

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1997

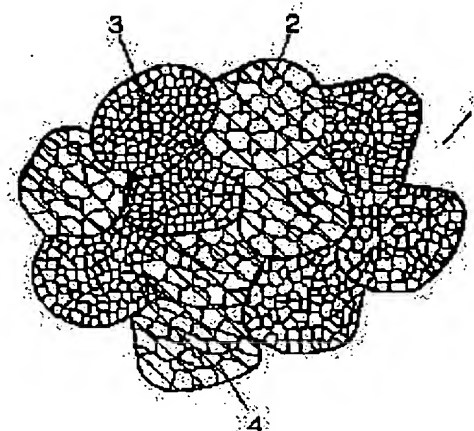
(72)Inventor : TAKAHASHI KEIICHI  
NISHIDA MASAMITSU  
ICHIKAWA HIROSHI

## (54) PIEZOELECTRIC CERAMIC AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily control piezoelectric characteristics and control linearity of piezoelectric ceramics, by providing at least a piezoelectric ceramic region and an electrostrictive ceramic region.

**SOLUTION:** An internal structure of a piezoelectric ceramic comprising at least two kinds of regions different in composition comprises a region of a composition 1 including many crystal grains and a similar composition 2 which are put at random. Three-dimensionally, the respective regions are three-dimensionally coupled. In addition, effects may not interfere even if some parts are not coupled at all in regions of the same composition. The piezoelectric ceramic comprising two kinds of composition regions different in field-distortion characteristics from each other can be improved in linearity compared with the field-distortion characteristics of either single composition.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 8 7 7 9 2

(43) 公開日 平成11年(1999)3月30日

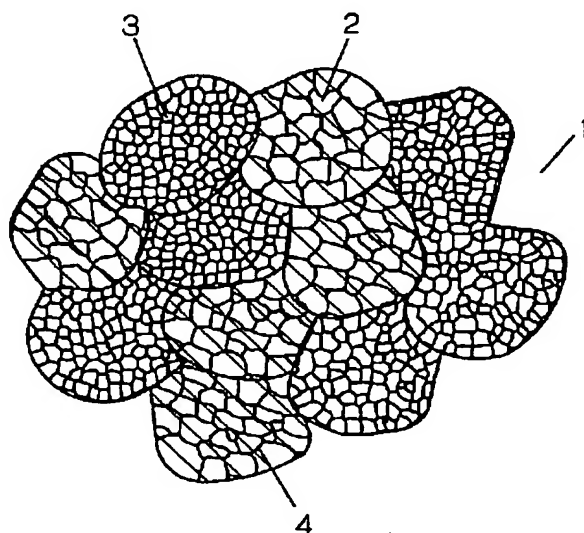
(51) Int. Cl. <sup>6</sup>		識別記号		F I	
H O 1 L	41/09			H O 1 L	41/08 C
G O 1 L	1/16			G O 1 L	1/16
H O 1 L	37/02			H O 1 L	37/02
	41/187				41/18 1 0 1 D
	41/24				41/22 A
審査請求 未請求 請求項の数 9		O L		(全 5 頁)	
(21) 出願番号 特願平9-240663				(71) 出願人 000005821	
				松下電器産業株式会社	
(22) 出願日 平成9年(1997)9月5日				大阪府門真市大字門真1006番地	
				(72) 発明者 高橋 慶一	
				大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器	
				産業株式会社内	
				(72) 発明者 西田 正光	
				大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器	
				産業株式会社内	
				(72) 発明者 市川 洋	
				大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器	
				産業株式会社内	
				(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)	

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックスとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電界歪特性を線形に制御した圧電セラミックスを提供すること。

【解決手段】 圧電セラミックス粉末として組成比が0.25Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.5PbTiO<sub>3</sub>-0.25PbZrO<sub>3</sub> の仮焼粉末で平均粒子径約0.2 μmに混合粉碎後乾燥させた粉末、及び電歪セラミックス粉末として組成比が0.8Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.2PbTiO<sub>3</sub> の仮焼粉末で平均粒子径約0.2 μmに混合粉碎後乾燥させた粉末を別々に有機バインダーを用いて造粒した。その後、2種の造粒粉体を粒子を潰さないように混合し、金型を用いて加圧成形で長さ10mm、幅5mm、厚さ約1mmの板状の成形体及び直径13mm、厚さ約1mmの円板状の成形体を作製し、これを電気炉で1時間焼成し、圧電セラミックスを作製した。この圧電セラミックスは、組成的にも2種の領域よりなり、圧電セラミックスとして特性の良い領域と電歪セラミックスとして特性の良い領域の2種の領域よりなっている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成比が異なるかあるいは組成が異なる少なくとも 2 種の領域よりなり、かつ少なくとも圧電セラミックスと電歪セラミックスの 2 種の領域の複合した構成よりなることを特徴とする圧電セラミックス。

【請求項 2】 少なくとも領域のいずれか一種が三次元的に結合していることを特徴とする請求項 1 記載の圧電セラミックス。

【請求項 3】 組成が異なるかあるいは少なくとも組成比が異なる少なくとも 2 種の領域よりなり、かつその領域が圧電特性の異なる少なくとも 2 種の領域であることを特徴とする圧電セラミックス。

【請求項 4】 少なくとも領域のいずれか一種が三次元的に結合していることを特徴とする請求項 3 記載の圧電セラミックス。

【請求項 5】 2 種の領域のうち少なくとも一つの領域の平均結晶粒径が  $5 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の圧電セラミックス。

【請求項 6】 少なくとも圧電セラミックスと電歪セラミックスの二種の領域よりなり、かつ各領域の少なくとも一方がそれ自身で三次元的に結合してなる圧電セラミックスを製造するに際して、その粉体の平均粒子径が  $0.4 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする圧電セラミックスの製造方法。

【請求項 7】 少なくとも 2 種の圧電特性を持つ異なる領域よりなる圧電セラミックスで、かつ各領域の少なくとも一方がそれ自身で三次元的に結合してなる圧電セラミックスを製造するに際して、その粉体の平均粒子径が  $0.4 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする圧電セラミックスの製造方法。

【請求項 8】 請求項 6 又は請求項 7 記載の粉体を粉砕するときに、その粉砕方法が媒体攪拌ミルを用いることを特徴とする圧電セラミックスの粉砕方法。

【請求項 9】 圧電セラミックスと電歪セラミックスの粉体を別々に造粒した後混合し、成形し焼成することを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 記載の圧電セラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複合化した圧電セラミックス及び電歪セラミックスに関するものであり、また、本発明は、圧電アクチュエーター、セラミックフィルタ、セラミック発振子等の圧電素子、赤外線センサー、リニアアレイセンサー等の焦電素子、等の用途に用いることができる圧電セラミックス及びその製造方法に関するものである。更に、同時に本発明は精密機械の位置決め、ビデオオートトラッキング用アクチュエーター等の変位素子などに有用な電歪セラミックス及びその製造方法に関するものである。

【0002】また、本発明は、例えば図 1 のような複合

セラミックス及びその製造法に関するものであり、特に電界－変位特性の線形性が望まれるアクチュエーター用圧電セラミックスとして利用されるものである。

## 【0003】

【従来の技術】強誘電性セラミックスあるいは圧電セラミックスとしては、従来より  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  二成分系、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{O}_3$  三成分系、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_A(\text{Sn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_B\text{TiCZrD}\text{O}_3$  四成分系組成等より成るセラミックス材料がある。これらの従来のセラミックス材料は、その構成成分がほとんど全部がセラミックスであり、原料あるいは仮焼粉末を所定の形状に成形したのち、高温で焼成して作製される。

【0004】また、一方、電歪材料を用いる変位素子は、圧電材料を用いる変位素子と比べて、分極処理が不要であること、変位の履歴がない或は少ないこと、エージングによる変化がない或は少ないこと、及び耐熱性に優れていることなどの特長があり、各種のアクチュエーターとして使用されている。電歪セラミックスとしては、従来より  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{O}_3$  二成分系、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  三成分系組成（特公昭 6 1 - 3 1 9 2 6 号公報）より成るセラミックス材料がある。これらの従来のセラミックス材料は、その構成成分がほとんど全部がセラミックスであり、原料あるいは仮焼粉末を所定の形状に成形したのち、高温で焼成して作製される。

【0005】これら従来の圧電セラミックス及び電歪セラミックスは、ほぼ均一な組成で構成されており、それらセラミックスの内部はどの部分もばらつきの範囲内で同じ組成であるとともに、同じ圧電特性及び電歪特性を示す。これらの組成物では成分の組成比を選ぶことにより用途に応じて種々の特性の圧電セラミックス及び電歪セラミックスが作製され、アクチュエーター、セラミックフィルタ、圧電プザー、圧電点火栓、超音波振動子などの用途に用いられている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の圧電セラミックスは、主として組成の選択により優れた特性の材料を得ようとするものであり、圧電特性の制御に限界があり、任意の必要な特性にすることは困難である。特に、電界－歪特性の線形性を組成の選択のみで自由に変えることは困難である。即ち、低電界では歪は電界の増加にほぼ比例して直線的に増加するが、高電界では歪の増加率が低下する。このため、広い電界の範囲で電界に正比例した直線的な歪を得ることは困難である。

【0007】本発明で用いる圧電セラミックスとしては、圧電性を示すセラミックスについてすべて応用可能で、具体的には例えば  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  二成分系、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{O}_3$  三成分系（但し、 $X + Y + Z = 1$ ）、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_A(\text{Sn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_B\text{TiCZrD}\text{O}_3$  四成分系（但し、 $A + B + C + D = 1$ ）、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 、 $(\text{N}$

a, K)NbO<sub>3</sub>系組成等よりなるセラミック材料などが挙げられる。また、本発明で用いる電歪セラミックスとしては、電歪を示すセラミックスであれば何でもよく、具体的には例えば、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ 二成分系（但し、 $X+Y=1$ ）、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 三成分系組成等よりなるセラミック材料などが挙げられる。電歪セラミックスでは、一般に電界の二乗に比例した歪が得られる。このため、電界に正比例した直線的な歪を得ることは困難である。

【0008】本発明の圧電セラミックスに電極を付与した圧電素子は、主として、圧電アクチュエーターとして有用であるが、発振子、セラミックフィルター、焦電素子、強誘電体メモリーとしても使用できる。

【0009】図2は本発明の複合セラミックス1よりなる圧電素子、焦電素子、または強誘電体メモリー素子4の構造の一例を示す断面略図である。複合圧電セラミックス1の両面に電極3、5が形成されている。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の第1番目の圧電セラミックスは、少なくとも圧電セラミックスと電歪セラミックスの2種の領域よりなるという構成を備えたものである。また、本発明の第2番目の圧電セラミックスは、少なくとも上記2種の領域の少なくとも一方がそれ自身で三次元的に結合してなるという構成を備えたものである。

【0011】前記構成においては、複合セラミックスの平均結晶粒径が5μm以下であることが好ましい。

【0012】また前記構成において、電歪セラミックスまたは圧電セラミックスの平均結晶粒径が共に5μm以下であるか、あるいは少なくとも一方の電歪セラミックスまたは圧電セラミックスの平均結晶粒径が5μm以下であり、もう一方の電歪セラミックスまたは圧電セラミックスの領域の平均直径が5μm以上50μm以下の範囲内であることが好ましい。

【0013】次に本発明の複合セラミックスの製造方法は、組成の異なる少なくとも二種の領域よりなり、かつ各領域の少なくとも一方がそれ自身で三次元的に結合してなる圧電セラミックスで、組成の異なる少なくとも二種の領域より成る圧電セラミックスを製造するに際して組成の異なる各粉体の平均粒子径が0.6μm以下にな

るように調整することを特徴とする。

【0014】前記構成においては、組成の異なる少なくとも二種の領域より成る圧電セラミックスを製造するに際して、組成の異なる粉体を別々に造粒した後混合し、成形し焼成することが好ましい。

【0015】本発明の複合セラミックスの製造方法は、少なくとも圧電セラミックスと電歪セラミックスの二種の領域よりなり、かつ各領域の少なくとも一方がそれ自身で三次元的に結合してなる圧電セラミックスを製造するに際して、その粉体の平均粒子径が0.6μm以下な

るよう調整することを特徴とする。前記構成に於いては、圧電セラミックスと電歪セラミックスの粉体を別々に造粒した後混合し、成形し焼成する。

【0016】前記本発明の第1番目の圧電セラミックスの構成によれば、少なくとも圧電セラミックスと電歪セラミックスの二種の領域で形成されているので、圧電特性の改良、特に電界-歪特性の線形性を改良することができる。

【0017】また本発明の第2番目の圧電セラミックスの構成によれば、圧電セラミックスと電歪セラミックスの少なくとも二種の領域のいずれか一方が三次元的に結合して形成されているので、圧電特性の改良、特に電界-歪特性の線形性を改良することができる。

【0018】次に本発明の複合セラミックスの製造方法によれば、前記第1と第2の発明の圧電セラミックスを効率良く合理的に製造することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下実施例を示す。

【0020】実施例

- 20 圧電セラミックス粉末として式1の組成比（式1—0.25Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.5PbTiO<sub>3</sub>-0.25PbZrO<sub>3</sub>）の仮焼粉末（原料を混合後850℃で2時間仮焼したのち、媒体攪拌ミル（アイガーエンジニアリング社製モーターミルM50、直径0.4mmのジルコニア玉石、攪拌器の周速10m/s）で平均粒子径約0.2μmに混合粉碎後乾燥させた粉末）及び電歪セラミックス粉末として式2の組成比（式2—0.8Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.2PbTiO<sub>3</sub>）の仮焼粉末（原料を混合後1000℃で2時間仮焼したのち、媒体攪拌ミル（アイガーエンジニアリング社製モーターミルM50、直径0.4mmのジルコニア玉石、攪拌器の周速10m/s）で平均粒子径約0.2μmに混合粉碎後乾燥させた粉末）を別々に有機バインダーを用いて造粒し、212μmの篩を通過させて整粒した。その後、2種の造粒粉体を（表1）に示す比率に粒子を潰さないように混合し、混合粉体とした。この粉体を、金型を用いて加圧成形で長さ10mm、幅5mm、厚さ約1mmの板状の成形体及び直径13mm、厚さ約1mmの円板状の成形体を作製し、これを電気炉で1時間焼成し、圧電セラミックスを作製した。昇温・降温速度は400℃/hである。尚、比較のため、二種を混合しない単独の試料も作製した。焼成後各々試料の両面にCr-Auの蒸着電極を付与し、その後120℃のシリコンオイル中で両電極間に3kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理し、圧電素子を得た。この試料の両電極間に直流電界を印加し、差動トランス式変位計を用いて、試料の長さ方向の歪を測定した。また、この試料について、誘電率、キュリー点などを測定した。測定結果を（表1）に、また、代表的な電界-歪特性を（図3）に示す。
- 50 【0021】また、領域の確認はE PMAを用い定性分析し、各領域の組成が異なることを調べた。

【0022】

【表1】

No	配合比	wt %	歪量( $\times 10^{-3}$ )	誘電率	Tc
	圧電粉末 式1	電歪粉末 式2	20kV/cm 電界印加時	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	℃
1	100	0	0.4	1460	298
2	0	100	1.2	820	10
3	60	40	0.9	2890	130
4	70	30	0.8	2540	150
5	80	20	0.7	2170	180

【0023】(図1)は本発明の組成の異なる少なくとも2種の領域よりなる圧電セラミックスの内部構造の1例を示す概念図であり、多くの結晶粒よりなる組成1の領域と同じく組成2の領域が入り乱れた構成になっており、三次元的には、各々の領域はそれ自身三次元的に結合した構造である。なお、(図1)のような平面図では、同じ組成の領域で結合していない部分が見られても、三次元的には結合しているものである。また、本発明で同じ組成の領域で互いに全く結合していない部分が若干存在しても本発明の効果を妨げるものではない。

【0024】(図2)は本発明の圧電セラミックスよりなる変位素子の構造の1例を示す断面図である。

【0025】(図3)は圧電セラミックスの電界-歪特性を示す図である。本発明の比較例であるNo.1とNo.2は単一組成よりなる圧電セラミックス及び電歪セラミックスである。No.3~No.5は式1と2の混合物より作製した本発明の圧電セラミックスである。(図3)のNo.3~No.5の曲線はNo.1とNo.2の曲線を合成したものと比較的一致したものである。

【0026】(図3)から明らかなように、互いに電界-歪特性の異なる二種の組成領域よりなる本発明のNo.3~No.5の圧電セラミックスは、単一の組成のNo.1とNo.2のいずれの電界-歪特性よりも線形性が改善されている。即ち、No.1とNo.2単体のそれぞれの電界-歪特性の線形域からのずれを補った特性になっている。これは、少なくとも二種の圧電または電歪特性の異なる領域を持つ圧電セラミックスを作製することにより、電界-歪(変位)特性を制御できることを示している。このことは、二つの領域がそれ自身三次元的に結合しており、かつ両者が結合していることを示している。また、本発明では、平均粒子径が0.6 $\mu$ m以下の微粉体を用いることにより、1150℃の低温で焼成できる。尚、粉体の平均粒子径が1.0 $\mu$ mと大きい場合には、焼成温度が1290℃と高くなり、静電容量の温度特性はピークが一個になり、単一の領域になっていると考えられる。

【0027】尚、二種の領域の界面にはいずれの領域と

も組成や電気特性の異なる反応層が生成するものである。

【0028】尚、本発明の実施例ではバルク状態子の特性を示したが、本発明はバルクに限定されるものではなく、薄膜状でもよい。圧電セラミックス粉末や電歪セラミックス粉末の粒子径を小さくすることにより圧電セラミックスの厚みを限りなく薄くできる。また、各種セラミックスやステンレス等の金属の基板や電極上に本発明の圧電セラミックスを作製してもよい。また、本発明の圧電セラミックスには、その工程上少量の気孔を含むことがある。

【0029】

【発明の効果】以上のように、本発明の構成の圧電セラミックスでは、構成要素として少なくとも圧電セラミックスの領域と電歪セラミックスの領域よりなることにより、即ち電気特性の異なる材料を二種以上で複合化することにより、圧電特性を容易に制御できるものである。このため、圧電セラミックスの線形性を制御でき、例えば、様々な圧電及び電歪セラミックスの組み合わせにより容易に電界-歪特性を線形に近づけることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の圧電セラミックスの構造の一例を示す概念図

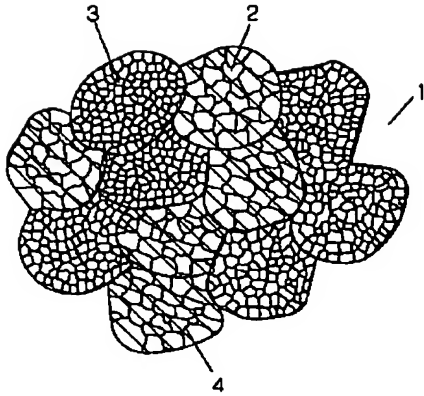
【図2】本発明の圧電セラミックスよりなる圧電素子の構造の一例を示す図

【図3】本発明の圧電セラミックスの電界-歪特性の一例を示す図

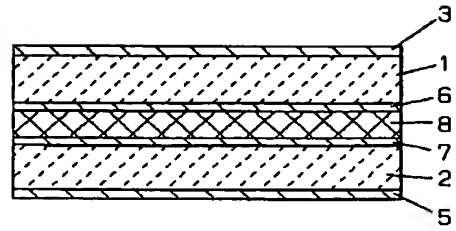
【符号の説明】

- 1 複合圧電セラミックス
- 2 組成1の領域(斜線の部分)
- 3 組成2の領域(斜線のない部分)
- 4 結晶粒
- 5 電極
- 6 内部電極
- 7 内部電極
- 8 カーボンシム材料

【図 1】



【図 2】



【図 3】

